

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 18.01.2023, № 1

О присуждении Горн Маргарите Викторовне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма термического разложения энергетических гетероциклических соединений»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 27 октября 2022 г., протокол № 27, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Горн Маргарита Викторовна*, 1996 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН и должности старшего преподавателя кафедры общей физики физического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). В 2022 году соискатель окончил аспирантуру НГУ. С 2014 года М.В. Горн работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН и в лаборатории структуры и функциональных свойств молекулярных систем ФФ НГУ.

*Научный руководитель* – кандидат физико-математических наук **Киселев Виталий Георгиевич**, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. **Аязов Валерий Николаевич**, доктор физико-математических наук, доцент, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН), г. Самара;

2. **Медведев Михаил Геннадьевич**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, руководитель группы теоретической химии (№24), Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва; дали **положительные отзывы** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), г. Москва, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, профессором РАН, заместителем заведующего кафедрой физической химии по научной работе **Хреновой Марией Григорьевной**, утверждённом проректором, доктором физико-математических наук, профессором **Федяниным Андреем Анатольевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Горн М.В., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

1. В литературном обзоре достаточно большой фрагмент уделен описанию метода функционала электронной плотности в его безорбитальном варианте, хотя на практике используется метод Кона-Шэма и авторы используют именно его.
2. Стр. 33: «Теория Кона-Шэма [152] позволяет получить принципиально точные уравнения, даже более простые, чем в методе Хартри-Фока (не содержащие нелокальных слагаемых)». Не совсем понятно, что имеется в виду, учитывая, что автор использует в своих расчётах гибридный функционал M06-2X, который содержит нелокальный член точного Хартри-Фоковского обмена.
3. Автор подробно описывает в литературном обзоре общепринятые методы, однако не дает подробного описания «высокоточной многоуровневой процедуре W1», хотя этот метод не является общепринятым. Не понятно, почему авторы выбрали именно его, а не другие многоуровневые методы, разработанные для термохимических исследований, например, G3 или G4.
4. Стр. 58: «Используя теорию переходного состояния, мы рассчитали константы скоростей элементарных реакций в диапазоне температур 300-600 К.» Авторы используют широкий диапазон температур, хотелось бы видеть зависимость рассчитанной константы скорости от обратной температуры, насколько эта зависимость близка к линейной? Для чего необходимо оценивать энергию активации по Аррениусу для каждой стадии, если эта величина характеризует весь процесс в целом?
5. Почему на рисунке 3.10 относительная энергия Гиббса для самого правого комплекса соединений так сильно отличается от энтальпии. Тот же вопрос относится и к правой точке.

Соискатель имеет 6 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных

изданиях, входящих в список ВАК. Десять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

- 1 N.V. Muravyev, **M.V. Gorn**, I.N. Melnikov, K.S. Monogarov, B.L. Korsunskii, I.L. Dalinger, A.N. Pivkina, V.G. Kiselev, Autocatalytic Decomposition of Energetic Materials: Interplay of Theory and Thermal Analysis in the Study of 5-Amino-3,4-Dinitropyrazole Thermolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 16325–16342. DOI: 10.1039/D1CP04663B
2. **M.V. Gorn**, N.P. Gritsan, C.F. Goldsmith, V.G. Kiselev, Thermal Stability of Bis-Tetrazole and Bis-Triazole Derivatives with Long Catenated Nitrogen Chains: Quantitative Insights from High-Level Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7665–7677. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04985.
3. **M.V. Gorn**, K.A. Monogarov, I.L. Dalinger, I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, N.V. Muravyev, Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3, 5-dinitropyrazole. *Thermochim. Acta* **2020**, *690*, 178697. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178697
4. **M.V. Shakhova (Gorn)**, N.V. Muravyev, N.P. Gritsan, V.G. Kiselev, Thermochemistry, tautomerism, and thermal decomposition of 1, 5-diaminotetrazole: A high-level ab initio study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3939–3949. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01608.

На автореферат диссертации поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные, из них семь содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора химических наук, профессора *Корсунского Бориса Львовича*, главного научного сотрудника лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН);

- доктора технических наук, *Пивкиной Алевтины Николаевны*, заведующей лабораторией энергетических материалов, и кандидата технических наук, *Муравьева Никиты Вадимовича*, ведущего научного сотрудника лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН;
- доктора химических наук, *Стариковой Алены Андреевны*, ведущего научного сотрудника Отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»;
- доктора химических наук, *Витковской Надежды Алексеевны*, заведующей лабораторией квантовой химии, и кандидата химических наук, *Орла Владимира Борисовича*, ведущего научного сотрудника лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»;
- доктора химических наук, *Ферштата Леонида Леонидовича*, заведующего лабораторией азотсодержащих соединений №19 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН);
- доктора химических наук, *Кругляковой Людмилы Алексеевны*, профессора кафедры фундаментальной химии, и кандидата химических наук, *Астахова Александра Михайловича*, доцента кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева»;

- кандидата физико-математических наук, *Яценко Павла Ивановича*, инженера-исследователя лаборатории №19 неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук;
- доктора физико-математических наук, профессора *Титова Анатолия Владимировича*, руководителя отделения перспективных разработок и заведующего лабораторией квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
- доктора химических наук, профессора *Синдицкого Валерия Петровича*, заведующего кафедрой химии и технологии органических соединений азота Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (*Яценко П.И., Витковская Н.А.*). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) об отсутствии размерности предэкспоненциального множителя в таблице 1 и тексте автореферата (*Пивкина А.Н.*), (2) об отсутствии в автореферате экспериментальных результатов, обсуждаемых в пункте 3 выводов работы (*Пивкина А.Н., Круглякова Л.А.*); (3) об отсутствии в автореферате корреляционных зависимостей полученных данных с данными о чувствительности бис-производных тетразола и триазола, (4) о необходимости рассмотрения в схеме 3 внутримолекулярного переноса атома водорода у атома азота N1 3,5-динитропиразола на атом кислорода соседней нитрогруппы, (5) о некорректно приведенной в таблице 2 температуре разложения 5,5'-азобистетразола со ссылкой на его диметилпроизводное, (6) о высказывании в

выводе 2 «показано, что 5,5'-соединения более термически стабильны, чем 1,1'-производные», которое является хорошо известным фактом из практического опыта работы с такими веществами (*Круглякова Л.А.*); (7) о непонятности метода расчета предэкспоненциальных множителей при расчете активационных параметров, поскольку эти величины имеют энтропийную составляющую, (8) о механизме автокатализа 5-амино-3,4-динитропиразола и возможной необходимости привести стехиометрическую схему реакции и четко указать частицу, являющуюся автокатализатором, (9) о том, что не следует акцентировать внимание на высокой энтальпийности изученных веществ, как факторе определяющем их энергоемкость (*Корсунский Б.Л.*); (10) о непонятности высказывания «поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии ... производился вручную» на странице 7 (*Старикова А.А.*); (11) необходимости привести во введении молекулярные структуры всех исследованных соединений (*Ферштат Л.Л.*); (12) о не ясности из диаграмм, показывающих положение структур относительно друг друга в энергетических единицах, какой именно метод использован для расчета  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta N$  при  $T=0K$  (13) о необходимости, в случае использования разных методов, привести значения в сравнении для каждого метода (*Титов А.А.*); (14) о возможной причине более низкой стабильности азосоединений азолов из-за концертного механизма отщепления азогруппы с одновременным «схлопыванием» азольных радикалов в бисазолы, (15) о выборе автором первичного канала разложения 5-амино-3,4-динитропиразола с опорой на экспериментальные литературные данные, полученные в неизотермических условиях, в то время как реальная энергия активации, скорее всего невысока и обусловлена взаимодействием ациформы нитрогруппы с аминогруппой (*Синдицкий В.П.*) кроме того, есть ряд замечаний терминологического характера (*Круглякова Л.А., Ферштат Л.Л.*), например, об использовании термина “высокая чувствительность” применительно к 1-Н тетразолу, необходимости указания положения заместителей в названии соединения 5-амино-3,4-динитропиразол в положениях к защите, и замечаний технического характера (*Ферштат Л.Л.*), например, на

стр.12 указана реакция раскрытия тетразольного цикла, но, по-видимому, имеется ввиду реакция раскрытия 1,2,3-триазольного цикла.

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

**Аязов В.Н.:**

- В диссертации на стр. 90 отмечается, что «Сравнение аррениусовских параметров реакции первого порядка, полученных в ДСК эксперименте, а именно,  $\lg A = 14.5$ ,  $E_a = 47$  ккал/моль, с полученными расчетными величинами  $\lg A = 13.7$ ,  $E_a = 60.7$  ккал/моль, демонстрирует заметное расхождение». Однако, в диссертации не раскрываются причины такого расхождения. В тексте диссертации никак не обсуждается, какие иные экспериментальные подходы позволяют точно определять кинетические характеристики для начальной стадии термического распада.
- Представленные на рис 6.2 ИК-Фурье спектры газовых продуктов разложения 5-АДП слабо интерпретированы. Например, наблюдаемая в спектре молекула  $\text{HNCO}$ , нигде не присутствует в качестве продукта распада на многочисленных профилях ППЭ, представленных в главе 6.
- В работе для уточнения энергий был выбран метод CCSD(T)-F12 с базисным набором VDZ-F12, позволяющим проводить аппроксимации к бесконечному базису. В параграфе 2.4, где тестировались расчетные методы, целесообразно было бы выяснить, как выбор базиса влияет на точность расчетов энергий.
- Сделан ряд замечаний технического характера

**Медведев М.Г.:**

- Первая часть литературного обзора читается сложно из-за отсутствия структур упомянутых химических соединений;



- На странице 12 при описании взрывной силы упоминается объем  $V_0$ , объем выделенного газа в  $\text{кг}^{-1}$ . Вероятно, есть опечатка в единицах измерения.
- В тексте подразумевается, что для изучаемых интермедиатов, продуктов и реагентов производился конформационный поиск с целью определения наиболее низкоэнергетического конформера каждой стационарной точки ППЭ. Это делалось вручную или использовалась некая программа для поиска конформаций? Конформационный поиск переходных состояний выполнялся отдельно или использовались низкоэнергетические конформеры реагентов?

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Горн М.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Горн М.В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области квантовой химии и энергетических материалов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.*

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

Установлены доминирующие первичные реакции термического разложения для всех исследуемых соединений, определены переходные состояния, интермедиаты и продукты этих реакций, рассчитаны активационные барьеры и

константы скорости первичных реакций разложения, предложены конкретные механизмы первичных стадий разложения.

Установлен механизм первичных реакций разложения 1,5-диаминотетразола, показаны наиболее выгодные таутомерные формы, реакции их взаимного превращения в димерах и реакции их разложения.

Показана связь структуры бис-производных тетразола и триазола с их свойствами, установлено влияние на эффективную константу скорости разложения длины непрерывных азотных цепочек в структуре, различных типов мостиков и заместителей.

Для нитропиразолов проведены термоаналитические эксперименты и кинетический анализ экспериментальных данных, установлены достоверные кинетические параметры процесса разложения.

Расчетными методами установлены новые каналы разложения нитропиразолов, ранее не рассматривавшийся в литературе. Обнаружена вторичная реакция разложения 5-амино-3,4-динитропиразола, которая может оказывать влияние на автокаталитическую природу разложения.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что** полученные данные позволили установить связь химической структуры и энергетических свойств исследованных соединений. Для бис-производных тетразола и триазола показано, что оценка относительной энтальпии азидного интермедиата может быть использована для быстрой оценки стабильности таких соединений. Для нитропиразолов обнаружены новые каналы разложения, которые ранее не обсуждались в литературе.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в** проведении квантовохимического и термоаналитического исследования разложения серии новых и перспективных гетероциклических энергетических соединений, определении кинетических параметров и установлении детального механизма первичных процессов разложения этих соединений. Знание детального механизма разложения позволит в будущем вести поиск новых энергетических соединений и

направленно варьировать их кинетическую стабильность. Показана высокая точность (до 1 ккал/моль) наиболее современных методов квантовой химии (таких как CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T)) для решения подобных задач.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных высокоуровневых методов квантовохимического расчета и экспериментальных методов термоанализа; *проведено* тщательное сравнение полученных в работе данных и выводов с имеющимися в литературе представлениями. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области высокоэнергетических материалов и квантовой химии.

**Личный вклад соискателя состоит в** поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, выполнении всех квантовохимических расчетов, приведенных в диссертации, проведении термоаналитических экспериментов для 3,5-динитропиразола. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п.1 «атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения», п.2 «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул», п. 5

«поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности», п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций», п.7 «связь химической и физической природы веществ и систем с их термодинамическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения»). Соискатель Горн М.В. успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дала четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласилась со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *18 января 2023 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи определения детальных механизмов термического разложения ряда энергетических азотсодержащих соединений методами квантовой химии и термоанализа присудить *Горн Маргарите Викторовне* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 18, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

19.01.2023 г.